

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
13 septembre 2001 (13.09.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/66068 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : A61K 7/13

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR01/00644

(22) Date de dépôt international : 5 mars 2001 (05.03.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

00/02862

6 mars 2000 (06.03.2000) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : LANG,
Gérard [FR/FR]; 51B, rue R. Thomas, F-95390 Saint Prix
(FR).

(74) Mandataire : MISZPUTEN, Laurent; L'OREAL / D.P.I.,
6, rue Bertrand Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,
NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: OXIDATION DYEING COMPOSITION FOR KERATINOUS FIBRES WITH A PARTICULAR PARAPHENYLENE-DIAMINE DERIVATIVE AND A PARTICULAR DIRECT DYEING AGENT

(54) Titre : COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES AVEC UN DERIVE PARTICULIER DE LA PARAPHENYLENEDIAMINE ET UN COLORANT DIRECT PARTICULIER

(57) Abstract: The invention concerns an oxidation dyeing composition for keratinous fibres, and in particular human keratinous fibres such as hair comprising, in a medium suitable for dyeing, at least an oxidation base selected among certain substituted paraphenylenediamine derivatives and their addition salts with an acid, and at least a synthetic direct dyeing agent selected among the azo, quinoid, triarylmethane, indoamino, azine dyes and/ or a natural dye. The invention also concerns a dyeing method using said composition.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une base d'oxydation choisie parmi certains dérivés substitués de la paraphénylènediamine et leurs sels d'addition avec un acide, et au moins un colorant direct synthétique choisi parmi les azoïques, les quinoniques, les triarylméthaniques, les indoaminiques, les aziniques, et/ou un colorant naturel, ainsi que le procédé de teinture mettant en oeuvre cette composition.

WO 01/66068 A1

**COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES
AVEC UN DERIVE PARTICULIER DE LA PARAPHENYLENEDIAMINE ET UN
COLORANT DIRECT PARTICULIER**

L'invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres
5 kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les
cheveux comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une
base d'oxydation choisie parmi certains dérivés substitués de la
paraphénylènediamine et leurs sels d'addition avec un acide et au moins un
colorant direct synthétique particulier et/ou un colorant naturel, ainsi que le
10 procédé de teinture mettant en œuvre cette composition.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains
avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant
d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des ortho ou
15 paraaminophénols, des bases hétérocycliques, appelés généralement bases
d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont
des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits
oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative
à des composés colorés et colorants.

20 On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases
d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces
derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les méta-
aminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques.

25 La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des
coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit
30 par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit permettre
d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue
face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente,
transpiration, frottements).

Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa

5 racine.

Il a déjà été proposé, notamment dans les demandes de brevet JP-11-158046, JP-11-158047 et JP-11-158048, des compositions pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques contenant, à titre de précurseurs de colorants d'oxydation, des

10 dérivés substitués de paraphénylènediamine. Cependant, les colorations obtenues en mettant en œuvre ces compositions ne sont pas toujours assez puissantes, chromatiques, ou résistantes aux différentes agressions que peuvent subir les cheveux.

Or, la Demanderesse vient maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir de nouvelles teintures d'oxydation, capables de conduire à des colorations aux nuances variées, chromatiques, puissantes, esthétiques, peu sélectives, et résistant bien aux diverses agressions que peuvent subir les fibres, en associant

15 au moins une base d'oxydation choisie parmi certains dérivés de la paraphénylènediamine de formule (I) définie ci-après et leurs sels d'addition avec

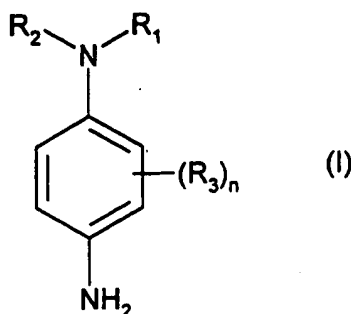
20 un acide et au moins un colorant direct particulier et/ou un colorant naturel.

Cette découverte est à la base de la présente invention.

25 L'invention a donc pour premier objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

- (A) au moins une base d'oxydation choisie parmi les dérivés substitués de

30 paraphénylènediamine de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- R_1 et R_2 peuvent prendre l'une des significations i) à v) suivantes :

5

i) R_1 et R_2 représentent simultanément un radical $-(CH_2)_2CHOHCH_2OH$; ou

ii) R_1 représente un radical $-CH_2(CHOH)_4CH_2OH$ et R_2 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, aryle ou un hétérocycle ; ou

10 iii) R_1 représente un radical alkyle, aryle ou un hétérocycle et R_2 représente un radical alkylène $-(CH_2)_m-$ dans lequel m est un entier égal à 2 ou à 3, ledit radical alkylène formant un cycle conjointement avec l'atome d'azote, l'atome de carbone du cycle benzénique portant l'atome d'azote et l'un des deux atomes de carbone du cycle benzénique qui lui sont adjacents, étant entendu que lorsque R_1 est un radical alkyle ou aryle, alors soit R_1 , soit ledit radical alkylène est substitué par un radical contenant au moins un atome d'azote, d'oxygène ou de soufre ;

15

iv) R_1 représente un radical $-(CH_2CH_2O)_pR_4$ dans lequel p est un nombre entier compris entre 2 et 8 inclusivement, R_4 et R_2 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle, aryle ou un hétérocycle ;

20

v) R_1 et R_2 forment, conjointement avec l'atome d'azote sur lequel ils sont fixés, un hétérocycle saturé à 5, 6 ou 7 chaînons, ledit hétérocycle étant substitué par au moins un radical contenant au moins un atome de carbone, ou d'azote, ou d'oxygène, ou de soufre ;

25

- R_3 représente un atome d'halogène, un radical alkyle ou aryle, un radical cyano, nitro, hydroxyle, carboxyle, sulfo, alcoxy, aryloxy, cyanoamino, amino, anilino, uréido, sulfamylamino, mono- ou di-alkylsulfamylamino, alkylthio,

arylthio, alcoxycarbonylamino, sulfonamido, carbamyle, mono- ou di-alkylcarbamylsulfamyle, sulfonyle, alcoxycarbonyle, azo, acyloxy, carbamyloxy, mono- ou di-alkylcarbamylsilyloxy, silyle, silyloxy, aryloxycarbonylamino, imido, sulfinyle, phosphonyle, aryloxycarbonyle, acyle
5 ou mercapto, un hétérocycle, un hétérocycle relié au cycle benzénique de la formule (I) par une liaison éther ou thio ;

lesdits radicaux alkyle comportant de 1 à 25 atomes de carbone et pouvant être linéaires, ramifiés ou cycliques et être substitués par un ou plusieurs
10 radicaux et représenter alors un radical mono ou polyhydroxyalkyle, alkoxyalkyle, aminoalkyle éventuellement substitué sur l'atome d'azote, carboxyalkyle, alkylcarboxyalkyle, thioalkyle, alkylthioalkyle, cyanoalkyle, trifluoroalkyle, sulfoalkyle, phosphoalkyle, ou halogénoalkyle ;

lesdits radicaux alcoxy comportant de 1 à 25 atomes de carbone et pouvant
15 être linéaires, ramifiés ou cycliques ;

lesdits radicaux aryle comportant de 6 à 26 atomes de carbone et pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux alkyle, alkyle substitué ou alcoxy ;

les hétérocycles étant mono ou polycycliques, chaque cycle comportant 3, 4, 5
20 ou 6 chaînons et pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes, étant entendu que dans le cas d'hétérocycles polycycliques, au moins un des cycles contient au moins un hétéroatome tel que N, O ou S ;

- n est un nombre entier compris entre 0 et 4 ; étant entendu que lorsque n est
25 supérieur à 1, alors les radicaux R_3 peuvent être identiques ou différents et former entre eux un cycle saturé ou insaturé à 3, 4, 5, ou 6 chaînons ;

sous réserve que :

1) lorsque R_1 et R_2 ont les significations définies au point v), alors les composés
30 de formule (I) ne contiennent pas plus de 3 radicaux hydroxyle ;

2) lorsque R_1 et R_2 ont les significations définies au point v) et que R_1 et R_2 forment un cycle pyrrolidinique substitué par un radical carbamoyle sur le carbone en position alpha de l'atome d'azote sur lequel ils sont fixés, alors n

est différent de 0 ; ou bien le cycle pyrrolidinique porte au moins deux substituants ;

- 3) lorsque R_1 et R_2 ont les significations définies au point v) et que R_1 et R_2 forment un cycle pyrrolidinique substitué par un radical hydroxyméthyle sur le carbone situé en position alpha par rapport à l'atome d'azote sur lequel ils sont fixés, et que $n = 0$ ou 1, alors soit ledit cycle porte au moins deux substituants supplémentaires, soit ledit cycle ne comporte qu'un second substituant différent d'un radical hydroxyle sur le carbone situé en position β par rapport à l'atome d'azote et par rapport au carbone portant ledit substituant hydroxyméthyle ; ou bien lorsque R_1 et R_2 ont les significations définies au point v) et que R_1 et R_2 forment un cycle pyrrolidinique substitué par un radical hydroxyméthyle sur le carbone situé en position alpha par rapport à l'atome d'azote sur lequel ils sont fixés, et que $n = 1$, alors R_3 est différent d'un radical alkyle, mono- ou polyhydroxyalkyle ;
- 4) lorsque R_1 et R_2 ont les significations définies au point iii) les composés de formule (I) doivent remplir au moins une des quatre conditions suivantes :
- a) quelle que soit la valeur de n , le cycle alkylène formé par le radical R_2 comporte un substituant en plus du radical R_1 ; ou
 - b) n est supérieur à 1 ; ou
 - c) lorsque n est égal à 1, alors R_3 représente un radical aryle ou un hétérocycle ; ou
 - d) lorsque n est égal à zéro ou à 1, alors R_1 représente un radical aryle, un hétérocycle ou un radical alkyle substitué différent d'un radical monohydroxyalkyle ;
- 5) R_1 et R_2 forment un cycle différent de pipérazine et diazacycloheptane ;

- (B) au moins un colorant direct synthétique choisi parmi les azoïques, les quinoniques, les triarylméthaniques, les indoaminiques ou les aziniques et/ou un colorant naturel.

30

Les sels d'addition avec un acide des dérivés substitués de paraphénylènediamine de formule (I) utilisables dans les compositions tinctoriales

selon l'invention sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les tartrates, les lactates et les acétates.

La composition tinctoriale conforme à l'invention ainsi définie, conduit après
5 mélange avec une composition oxydante, à des colorations dans des nuances variées, chromatiques, puissantes, esthétiques, présentant une faible sélectivité et d'excellentes propriétés de résistances à la fois vis-à-vis des agents atmosphériques tels que la lumière et les intempéries et vis-à-vis de la transpiration et des différents traitements que peuvent subir les cheveux.

10

Un autre objet de l'invention porte sur une composition prête à l'emploi pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques qui comprend, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un dérivé substitué de paraphénylènediamine de formule (I), au moins un colorant direct synthétique azoïque, quinonique,
15 triarylméthanique, indoaminique ou azinique et/ou un colorant naturel et au moins un agent oxydant.

Par composition prête à l'emploi, on entend au sens de la présente invention, toute composition destinée à être appliquée immédiatement sur les fibres kératiniques.

20

L'invention vise également un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, consistant à appliquer sur les fibres une composition colorante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un dérivé substitué
25 de paraphénylènediamine de formule (I) en association avec au moins un colorant direct synthétique azoïque, quinonique, triarylméthanique, indoaminique ou azinique et/ou un colorant naturel, la couleur étant révélée à pH alcalin, neutre ou acide, à l'aide d'une composition contenant au moins un agent oxydant, qui est mélangée juste au moment de l'emploi à la composition colorante ou qui est
30 appliquée séquentiellement sans rinçage intermédiaire.

L'invention a également pour objet un dispositif de teinture à plusieurs compartiments ou " kit " pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en

particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, qui comporte au moins un compartiment contenant au moins un dérivé substitué de paraphénylènediamine de formule (I) et au moins un colorant direct synthétique azoïque, quinonique, triarylméthanique, indoaminique ou azinique et/ou un colorant naturel, et au moins un autre compartiment contenant au moins un agent oxydant.

Un autre dispositif de teinture à plusieurs compartiments comporte au moins un compartiment contenant au moins un dérivé substitué de paraphénylènediamine de formule (I), au moins un compartiment contenant au moins un colorant direct synthétique azoïque, quinonique, triarylméthanique, indoaminique ou azinique et/ou un colorant naturel, et au moins un autre compartiment contenant au moins un agent oxydant.

Mais d'autres caractéristiques, aspects, objets et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

Selon la présente invention, on préfère utiliser les dérivés substitués de paraphénylènediamine de formule (I) ci-dessus dans laquelle :

- R_1 et R_2 peuvent prendre l'une des significations i) à v) suivantes :

- i) R_1 et R_2 représentent simultanément un radical $-(CH_2)_2CHOHCH_2OH$; ou
- ii) R_1 représente un radical $-CH_2(CHOH)_4CH_2OH$ et R_2 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle; ou
- iv) R_1 représente un radical $-(CH_2CH_2O)_pR_4$ dans lequel p est un nombre entier compris entre 2 et 8 inclusivement, R_4 et R_2 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle;
- v) R_1 et R_2 forment, conjointement avec l'atome d'azote sur lequel ils sont fixés, un hétérocycle saturé à 5, 6 ou 7 chaînons, ledit hétérocycle étant substitué par au moins un radical contenant au moins un atome de carbone, ou

d'azote, ou d'oxygène, non situé en position méta par rapport à l'atome d'azote de l'hétérocycle ;

5 - R₃ représente un atome d'halogène, un radical alkyle ou aryle, un hétérocycle,

- n est un nombre entier égal à 0, 1 ou 2 ;

10 Plus particulièrement selon l'invention, dans la formule (I), R₁ et R₂ forment un hétérocycle pyrrolidinique.

Parmi les dérivés substitués de paraphénylènediamine de formule (I) ci-dessus, on peut tout particulièrement citer la

| | | |
|----|---------------------------|--|
| | la | 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-méthyl |
| 15 | paraphénylènediamine, | la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-éthyl |
| | paraphénylènediamine, | la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-propyl |
| | paraphénylènediamine, | la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-méthoxy |
| | paraphénylènediamine, | la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-éthoxy |
| | paraphénylènediamine, | la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-propyloxy |
| 20 | paraphénylènediamine, | la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-hexyloxy |
| | paraphénylènediamine, | la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-(1''-N-3'',5''-diméthylpyrazolyl |
| | paraphénylènediamine, | la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-uréido |
| | paraphénylènediamine, | la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-triméthyl |
| | 1'',3'',3''-uréido | paraphénylènediamine, |
| 25 | la | 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-diméthylamino |
| | paraphénylènediamine, | la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-méthylthio |
| | paraphénylènediamine, | la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-éthylthio |
| | paraphénylènediamine, | la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-mercaptop |
| | paraphénylènediamine, | la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-n.butylthio |
| | paraphénylènediamine, | la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-n.octylthio |
| 30 | paraphénylènediamine, | la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-mercaptopéthyl |
| | paraphénylènediamine, | la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-mercaptopéthyl |
| | thioparaphénylènediamine, | la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-β-hydroxyéthyl |
| | thioparaphénylènediamine | , la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl) |

paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-méthyl
paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-isopropyl
paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-méthoxy
paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-1-N-(4''-
5 N''méthylpipéridyl)-3-éthoxy paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-
pentahydroxyhexyl)-3-isopropoxy paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-
pentahydroxyhexyl)-3-diméthylamino paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-
pentahydroxyhexyl)-3-méthyl thioparaphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-
pentahydroxyhexyl)-3-mercapto paraphénylènediamine, la 1-N-(hexyl)-1-N-
10 (2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-isopropyl paraphénylènediamine, la
1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-isooctyloxy
paraphénylènediamine, la 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-
isopropoxy paraphénylènediamine, la 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-
pentahydroxyhexyl)-3-méthyl paraphénylène-diamine, la 1-N-(méthyl)-1-N-
15 (2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-éthyl paraphénylènediamine, la 1-N-(méthyl)-
1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-hydroxyéthoxy paraphénylènediamine,
la 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-mercaptoéthoxy
paraphénylènediamine, la 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)
paraphénylènediamine, la 1-N-(phényl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-
20 éthoxy paraphénylènediamine, la 1-N-(4''-N-méthylpiperidyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-
pentahydroxyhexyl)-3-éthoxy paraphénylènediamine, le 4-N-(méthyl)-4-N-
(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-amino-7-amino-1-méthylindole, la 1-N-
(hydroxyéthoxyéthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-éthyl
paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide,

25

et dont on préfère encore plus particulièrement parmi eux :

la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl) paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-
dihydroxybutyl)-3-méthyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-
30 dihydroxybutyl)-3-éthyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-
3-propyl paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)
paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-méthyl
paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-isopropyl

éthylxyéthylxyéthylxyéthylxyéthyl)-2,2,3-triméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétra-
hydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthylxyéthylxyéthylxyéthylxyéthylxy-
éthylxyéthylxyéthyl)-2,2,3-triméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-
(mercaptoéthyl)-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(3',4'-dihydroxybutyl)-
2,2,3-triméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydro-quinoline, la 6-amino-1-(3',4'-
dihydroxybutyl)-2,2,7-triméthyl-4-hydroxyméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la
6-amino-1-(3',4'-dihydroxybutyl)-2,2-diméthyl-4-hydroxyméthyl-7-isopropyl-
1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(3-hydroxypropyl)-2,2-diméthyl-4-
hydroxyméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydro-quinoline, la 6-amino-1-(hydroxy-
éthylxyéthylxyéthylxyéthylxyéthylxyéthylxyéthylxyéthyl)-2,2-diméthyl-4-
hydroxyméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxy-
éthylxyéthylxyéthylxyéthyl)-2,2-diméthyl-4-hydroxyméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-
tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthylxyéthylxyéthylxyéthylxy-
éthylxyéthyl)-2,2-diméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-
(hydroxyéthylxyéthylxyéthylxyéthylxyéthylxyéthylxyéthyl)-2,2-diméthyl-7-isopropyl-
1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthylxyéthyl)-2,2-diméthyl-
1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1,2,2,4,7-pentaméthyl-3-hydroxy-1,2,3,4-
tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(3'-hydroxypropyl)-4-
(hydroxyéthylxyéthylxyéthylxyéthyl)-2,2-diméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-
tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthylxyéthylxyéthylxyéthyl)-4,4-
diméthyl-1,2,3,4-tetra-hydroquinoline, la 6-amino-1-(3',4'-dihydroxybutyl)-2,2-
diméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxy-
éthylxyéthylxyéthylxyéthyl)-4-(hydroxyéthylxyéthylxyéthylxyéthyl)-2,2,7-
triméthyl-1,2,3,4-tétrahydro-quinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthylxy-
éthylxyéthylxyéthyl)-2,2-diméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tetra-hydroquinoline, la 6-
amino-1-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-2,2,4-triméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-
tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(mercaptoéthyl)-2,2,4-triméthyl-7-(2',3'-
dihydroxypropyloxy)-1,2,3,4-tétrahydro-quinoline, la 6-amino-1-(3',4'-
dihydroxybutyl)-2,2,7-triméthyl-3-mercaptométhyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la
6-amino-1-(uréidoéthyl)-2,2,4-triméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, l'acide 6-
amino-2,2-diméthyl-7-chloro-1,2,3,4-tétrahydroquinoline-1-propylsulfonique, la 6-
amino-1-(4'-pyridinyl)-2,2,7-triméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-
(3',4'-dihydroxybutyl)-2,2,4,7-tétraméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-

paraphénylènediamine, la 1-N-méthyl-1-N-(méthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-3-(2',5'-dioxypyrrolidiny) paraphénylène-diamine, la 1-N-éthyl-1-N-(hydroxyéthoxyéthoxyéthyl)-3-4'pyridinylthio paraphénylènediamine, la 1-N-propyl-1-N-(hydroxyéthoxyéthoxyéthyl)-3-sulfinyl paraphénylènediamine, la 1-N-méthyl-1-N-(hydroxyéthoxyéthyl)-3-phénoxy-carbonyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(hydroxyéthoxy-éthoxyéthoxyéthyl) paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(méthoxyéthoxy-éthoxyéthoxyéthyl)-3-isopropoxy paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(hydroxyéthoxyéthoxyéthyl)-3-isopropoxy paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(hydroxyéthoxyéthoxyéthyl)-3-isopropyl paraphénylène-diamine, la 1-N,N-bis-(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-3-isopropyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(méthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-3-méthoxy paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-3-méthyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(hydroxyéthoxy-éthoxyéthoxyéthyl)-3-isopropoxy paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(hydroxyéthoxyéthyl)-3-mercaptoéthyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(benzyloxyéthoxy-éthoxyéthyl)-3-isopropyl paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide,

20

et dont on préfère plus particulièrement encore parmi eux :

la 1-(4'-amino-3'-méthylphényl)-3-hydroxyéthoxy pyrrolidine, la 1-(4'-amino-3'-méthylphényl)-4-hydroxy-2-méthyl pyrrolidine, la 1-(4'-amino-3'-méthylphényl)-3-méthylsulfonamido pyrrolidine, la 1-(4'-amino-3'-phénoxyphényl)-3-méthylsulfonamido pyrrolidine, la 1-(4'-aminophényl)-2-(4''-aminophénoxyméthyl) pipéridine, la 1-(4'-aminophényl)-2-(hydroxyéthyl) pipéridine, la 1-(4'-amino-3'-isopropylphényl)-2-hydroxyméthyl pipéridine, la 1-(4'-aminophényl)-4-méthyl pipéridine, le 1-(4'-aminophényl)-2,7-diméthyl azacycloheptane, le 1-(4'-amino-3'-méthylphényl)-2-méthyl azacycloheptane, la 1-(4'-amino-3'-uréidophényl)-3-hydroxy azacycloheptane, la 1-N-4'-hydroxybutyl-1-N-(hydroxyéthoxyéthoxyéthyl)-3-isopropyl paraphénylènediamine, la 1-N-méthyl-1-N-(hydroxyéthoxyéthoxy-éthyl) paraphénylène-diamine, la 1-N,N-bis-

30

- (hydroxyéthoxy-éthoxyéthoxyéthyl) paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-3-isopropyl paraphénylène-diamine, la 1-N,N-bis-(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-3-isopropyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-3-méthyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(benzyloxyéthoxy-éthoxyéthyl)-3-isopropyl paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

- Le ou les dérivés de paraphénylènediamine de formule (I) utilisés à titre de base d'oxydation dans la composition tinctoriale conforme à l'invention, sont présents à des concentrations variant de 0,0001 à 20%, de préférence de 0,001 à 15% et encore plus particulièrement de 0,01 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

- Les colorants directs synthétiques utilisables selon l'invention peuvent être non ioniques, anioniques ou cationiques.

- Parmi les colorants directs synthétiques azoïques utilisables selon l'invention, on peut citer les colorants azoïques cationiques décrits dans les demandes de brevets WO 95/15144, WO-95/01772 et EP-714954 dont le contenu fait partie intégrante de l'invention.

On peut également citer parmi les colorants directs azoïques les colorants suivants, décrits dans le COLOUR INDEX INTERNATIONAL 3^e édition :

- Disperse Red 17
- Acid Yellow 9
- Acid Black 1
- Basic Red 22
- Basic Red 76
- Basic Yellow 57
- Basic Brown 16
- Acid Yellow 36
- Acid Orange 7
- Acid Red 33

- Acid Red 35
- Basic Brown 17
- Acid Yellow 23
- Acid Orange 24

5 -Disperse Black 9.

On peut également citer parmi eux, le 1-(4'-aminodiphénylazo)-2-méthyl-4-bis-(β -hydroxyéthyl)-aminobenzène et l'acide 4-hydroxy-3-(2-méthoxyphénylazo)-1-naphtalène sulfonique.

10 Parmi les colorants directs synthétiques quinoniques, on peut citer les suivants :

- Disperse Red 15
- Solvent Violet 13
- Acid Violet 43
- Disperse Violet 1

15 -Disperse Violet 4

- Disperse Blue 1
- Disperse Violet 8
- Disperse Blue 3
- Disperse Red 11

20 -Acid Blue 62

- Disperse Blue 7
- Basic Blue 22
- Disperse Violet 15
- Basic Blue 99,

25 ainsi que les composés :

- 1-N-méthylmorpholiniumpropylamino-4-hydroxyanthraquinone,
- 1-aminopropylamino-4-méthylaminoanthraquinone,
- 1-aminopropylaminoanthraquinone,
- 5- β -hydroxyéthyl-1,4-diaminoanthraquinone,

30 -2-aminoéthylaminoanthraquinone,

- 1,4-bis-(β,γ -dihydroxypropylamino)-anthraquinone.

Parmi les colorants directs synthétiques aziniques, on peut citer les suivants :

-Basic Blue 17

-Basic Red 2.

Parmi les colorants directs synthétiques triarylméthaniques utilisables selon

5 l'invention, on peut citer les suivants :

-Basic Green 1

-Acid blue 9

-Basic Violet 3

-Basic Violet 14

10 -Basic Blue 7

-Acid Violet 49

-Basic Blue 26

-Acid Blue 7

15 Parmi les colorants directs synthétiques indoaminiques utilisables selon l'invention, on peut citer les suivants :

-2- β -hydroxyéthylamino-5-[bis-(β -4'-hydroxyéthyl)-amino]-anilino-1,4-benzoquinone

-2- β -hydroxyéthylamino-5-(2'-méthoxy-4'-amino)-anilino-1,4-benzoquinone

20 -3-N(2'-chloro-4'-hydroxy)-phényl-acétylamino-6-méthoxy-1,4-benzoquinone imine

-3-N(3'-chloro-4'-méthylamino)-phényl-uréido-6-méthyl-1,4-benzoquinone imine

-3-[4'-N-(éthyl,carbamylméthyl)-amino]-phényl-uréido-6-méthyl-1,4-benzoquinone imine.

25 Par colorant naturel, on entend au sens de l'invention, les composés qui existent dans la nature qu'ils aient été obtenus par extraction ou reproduits via la chimie.

Parmi les colorants directs naturels utilisables selon l'invention, on peut citer la lawsone, la juglone, l'alizarine, la purpurine, l'acide carminique, l'acide kermésique, la purpurogalline, le protocatéchaldéhyde, l'indigo, l'isatine, la

30 curcumine, la spinulosine, l'apigénidine. On peut également utiliser les extraits ou décoctions contenant ces colorants naturels et notamment les cataplasmes ou extraits à base de henné.

Le ou les colorants directs synthétiques selon l'invention et/ou le ou les colorants naturels représentent de 0,001 à 20% en poids environ du poids total de la composition et encore plus préférentiellement de 0,005 à 10% en poids environ.

- 5 De préférence, les compositions de l'invention contiennent au moins un coupleur. Parmi ces coupleurs, on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, les dérivés de benzimidazole, les dérivés de benzomorpholine, les dérivés de sésamol, les
10 dérivés pyridiniques, pyrimidiniques et pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

- Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2-méthyl-5-amino-phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)-amino-2-méthyl-phénol, le 3-amino-phénol, le
15 1,3-dihydroxy-benzène, le 1,3-dihydroxy-2-méthyl-benzène, le 4-chloro-1,3-dihydroxy-benzène, le 2,4-diamino-1-(β -hydroxyéthoxy)-benzène, le 2-amino 4-(β -hydroxyéthylamino)-1-méthoxy-benzène, le 1,3-diamino-benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy)-propane, le sésamol, le 1-amino-2-méthoxy-4,5-méthylènedioxy-benzène, l' α -naphtol, le 2-méthyl-1-naphtol, le 6-hydroxy
20 indole, le 4-hydroxyindole, le 4-hydroxy-N-méthyl-indole, la 6-hydroxy-indoline, la 2,6-dihydroxy-4-méthyl-pyridine, la 1-H-3-méthyl-pyrazole-5-one, la 1-phényl-3-méthyl-pyrazole-5-one, et leurs sels d'addition avec un acide.

- Le ou les coupleurs peuvent être présents dans la dite composition selon
25 l'invention à une concentration comprise entre 0,0001 et 15% en poids par rapport au poids total de la composition.

- La composition tinctoriale conforme à l'invention peut, en outre, renfermer au moins une base d'oxydation supplémentaire différente des dérivés substitués de
30 paraphénylènediamine de formule (I) et/ou au moins un colorant direct différent de ceux de la présente invention.

Parmi les bases d'oxydation additionnelles utilisables selon l'invention, on peut citer la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-hydroxyéthyl-paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis(2-hydroxyéthyl)-paraphénylènediamine, les para-aminophénols tels que le 3-méthyl-4-aminophénol et le 4-aminophénol, les
5 orthophénylènes diamines, les orthoaminophénols, les bases doubles, les bases hétérocycliques comme les pyrimidines telles que la 2,4,5,6-tétraaminopyrimidine ou comme les pyrazoles tel que le 1-(2-hydroxyéthyl)-4,5-diamino-pyrazole.

La ou les bases d'oxydation additionnelles peuvent être présentes à une
10 concentration comprise entre 0,0001 et 15% en poids par rapport au poids total de ladite composition.

Le milieu de la composition approprié pour la teinture est de préférence un milieu aqueux constitué par de l'eau et peut avantageusement contenir des solvants
15 organiques acceptables sur le plan cosmétique, dont plus particulièrement, des alcools tels que l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, l'alcool benzylique, et l'alcool phényléthylique, ou des glycols ou éthers de glycol tels que, par exemple, les éthers monométhylique, monoéthylique et monobutylique d'éthylèneglycol, le propylèneglycol ou ses éthers tels que, par exemple, le monométhyléther de
20 propylèneglycol, le butylèneglycol, le dipropylèneglycol ainsi que les alkyléthers de diéthylèneglycol comme par exemple, le monoéthyléther ou le monobutyléther du diéthylèneglycol, dans des concentrations comprises entre environ 1 et 40% et, de préférence, entre environ 2 et 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

25

La composition selon l'invention peut encore contenir une quantité efficace d'autres agents, par ailleurs antérieurement connus en coloration d'oxydation, tels que divers adjuvants usuels comme des séquestrants tel que l'EDTA et l'acide
30 étidronique, des filtres UV, des cires, des silicones volatiles ou non, cycliques ou linéaires ou ramifiées, organomodifiées (notamment par des groupements amines) ou non, des conservateurs, des céramides, des pseudocéramides, des huiles végétales, minérales ou de synthèse, les vitamines ou provitamines comme

le panthénol, des opacifiants, des agents épaississants tels que les acides polyacryliques réticulés ou les hydroxyalkylcelluloses etc....

5 Ladite composition peut également contenir des agents réducteurs ou antioxydants. Ceux-ci peuvent être choisis en particulier parmi le sulfite de sodium, l'acide thioglycolique, l'acide thiolactique, le bisulfite de sodium, l'acide déhydroascorbique, l'hydroquinone, la 2-méthyl-hydroquinone, la ter-butyl-hydroquinone et l'acide homogentisique, et ils sont alors généralement présents dans des quantités allant d'environ 0,05 à 1,5% en poids par rapport au poids
10 total de la composition.

La composition selon l'invention peut également contenir un ou plusieurs alcools gras, ces alcools gras étant introduits sous forme pure ou de mélange. On peut citer parmi eux plus particulièrement les alcools laurique, cétylique, stéarylique,
15 oléique et leurs mélanges. Ces alcools gras peuvent représenter de 0,001 à 20% en poids environ du poids total de la composition.

De préférence, la composition de l'invention contient au moins un tensioactif nonionique, anionique, cationique ou amphotère dans la proportion d'environ 0,1 à 20% en poids.

20 Encore plus préférentiellement ladite composition contient au moins un tensioactif nonionique.

La composition selon l'invention contient de préférence au moins un polymère substantif cationique ou amphotère dans la proportion d'environ 0,05 à 10% en poids.

25 Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires mentionnés ci-avant, de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les
30 adjonctions envisagées.

Dans la composition oxydante, l'agent oxydant est choisi de préférence parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates ou ferricyanures de

métaux alcalins, les persels tels que les perborates et les persulfates. L'utilisation du peroxyde d'hydrogène est particulièrement préférée. Cet agent oxydant est avantageusement constitué par une solution d'eau oxygénée dont le titre peut varier, plus particulièrement, d'environ 1 à 40 volumes, et encore plus
 5 préférentiellement d'environ 5 à 40.

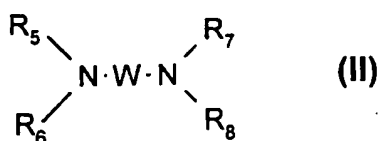
On peut également utiliser à titre d'agent oxydant une ou plusieurs enzymes d'oxydoréduction telles que les laccases, les peroxydases et les oxydoréductases à 2 électrons (telles que l'uricase), le cas échéant en présence de leur donneur ou cofacteur respectif.

10

Le pH de la composition colorante ou de la composition prête à l'emploi et appliquée sur les fibres kératiniques [composition résultant du mélange de la composition colorante selon l'invention et de la composition oxydante], est généralement compris entre les valeurs 4 et 12. Il est de préférence compris entre
 15 6 et 11, et peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants bien connus de l'état de la technique en teinture des fibres kératiniques.

20

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxyalkylamines et les éthylènediamines oxyéthylénées et/ou oxypropylénées, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (II) suivante :



25

dans laquelle, W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; R₅, R₆, R₇ et R₈, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

30

Les agents acidifiants sont classiquement, à titre d'exemple, des acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, des acides carboxyliques comme l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, ou des acides sulfoniques.

5

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de poudres, de crèmes, de gels, éventuellement pressurisés, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

10

Le procédé de teinture selon l'invention consiste, de préférence, à appliquer la composition prête à l'emploi, réalisée extemporanément au moment de l'emploi à partir de la composition colorante selon l'invention et de la composition oxydante décrites ci-avant, sur les fibres kératiniques sèches ou humides, et à la laisser

15

agir pendant un temps de pause variant, de préférence, de 1 à 60 minutes environ, et plus préférentiellement de 10 à 45 minutes environ, à rincer les fibres, puis éventuellement à les laver au shampooing, puis à les rincer à nouveau, et à les sécher.

20

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention.

EXEMPLES

On a préparé les compositions tinctoriales, conformes à l'invention, suivantes :

| EXEMPLES | 1 | 2 |
|---|------------|------------|
| Dichlorhydrate de 1-(4'-amino-3'-méthylphényl)-4-hydroxy-2-méthyl-pyrrolidine [dérivé substitué de paraphénylènediamine de formule (I) conforme à l'invention]..... | 0,837 g | 0,837 g |
| Dichlorhydrate de 2,4-diamino-1-(β-hydroxyéthoxy)-benzène.. | 0,723 g | 0,723 g |
| Alizarine..... | 0,15 g | |
| Basic Red 22..... | | 0,2 g |
| Support de teinture (*)..... | qs | qs |
| Eau déminéralisée..... q.s.p..... | 100 g | 100 g |

5

(*) Support de teinture

- Alkyl C₈-C₁₀ polyglucoside en solution aqueuse à 60%, vendu sous la dénomination ORAMIX CG 110 ® par la société SEPPIC 3,24 g MA*
- 10 - Ethanol..... 18,0 g
- Alcool benzylique..... 1,8 g
- Polyéthylène glycol 400..... 2,7 g
- Sel pentasodique de l'acide diéthylène triamine pentacétique en solution aqueuse à 40%, vendu sous la dénomination
- 15 DISSOLUINE D-40 ® par la société AKZO..... 0,43 g MA*
- Métabisulfite de sodium..... 0,205 g
- Ammoniaque à 20,5% de NH₃..... 10,0 g

MA* désigne Matière Active

20

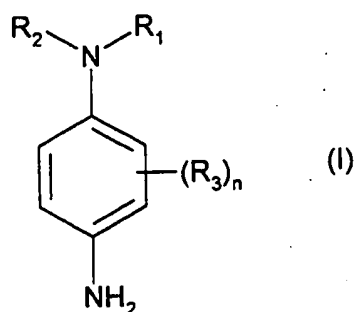
Au moment de l'emploi, on a mélangé poids pour poids les compositions tinctoriales décrites ci-dessus avec une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6% en poids).

- 5 Les mélanges ainsi réalisés ont été appliqués pendant 30 minutes sur des mèches de cheveux gris naturels permanentés à 90 % de blancs. Les mèches ont ensuite été rincées, lavées avec un shampoing standard, rincées à nouveau puis séchées.
- 10 Les cheveux ont été teints dans une nuance bleu violacé soutenu à partir de la composition 1 et dans une nuance violette soutenue à partir de la composition 2.

REVENDICATIONS

1. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier
 5 des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

- (A) au moins une base d'oxydation choisie parmi les dérivés substitués de paraphénylènediamine de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



10

dans laquelle :

- R₁ et R₂ peuvent prendre l'une des significations i) à v) suivantes :

- 15 i) R₁ et R₂ représentent simultanément un radical $-(CH_2)_2CHOHCH_2OH$; ou
 ii) R₁ représente un radical $-CH_2(CHOH)_4CH_2OH$ et R₂ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, aryle ou un hétérocycle ; ou
 iii) R₁ représente un radical alkyle, aryle ou un hétérocycle et R₂ représente un radical alkylène $-(CH_2)_m-$ dans lequel m est un entier égal à 2 ou à 3, ledit
 20 radical alkylène formant un cycle conjointement avec l'atome d'azote, l'atome de carbone du cycle benzénique portant l'atome d'azote et l'un des deux atomes de carbone du cycle benzénique qui lui sont adjacents, étant entendu que lorsque R₁ est un radical alkyle ou aryle, alors soit R₁, soit ledit radical alkylène est substitué par un radical contenant au moins un atome d'azote,
 25 d'oxygène ou de soufre ;
 iv) R₁ représente un radical $-(CH_2CH_2O)_pR_4$ dans lequel p est un nombre entier compris entre 2 et 8 inclusivement, R₄ et R₂, identiques ou différents,

représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle, aryle ou un hétérocycle ;

- v) R₁ et R₂ forment, conjointement avec l'atome d'azote sur lequel ils sont fixés, un hétérocycle saturé à 5, 6 ou 7 chaînons, ledit hétérocycle étant substitué par au moins un radical contenant au moins un atome de carbone, ou d'azote, ou d'oxygène, ou de soufre ;

- R₃ représente un atome d'halogène, un radical alkyle ou aryle, un radical cyano, nitro, hydroxyle, carboxyle, sulfo, alcoxy, aryloxy, cyanoamino, amino, anilino, uréido, sulfamylamino, mono- ou di-alkylsulfamylamino, alkylthio, arylthio, alcoxycarbonylamino, sulfonamido, carbamyle, mono- ou di-alkylcarbamylsulfamyle, sulfonyle, alcoxycarbonyle, azo, acyloxy, carbamyloxy, mono- ou di-alkylcarbamylsulfamyle, silyle, silyloxy, aryloxycarbonylamino, imido, sulfinyle, phosphonyle, aryloxycarbonyle, acyle ou mercapto, un hétérocycle, un hétérocycle relié au cycle benzénique de la formule (I) par une liaison éther ou thio ;

lesdits radicaux alkyle comportant de 1 à 25 atomes de carbone et pouvant être linéaires, ramifiés ou cycliques et être substitués par un ou plusieurs radicaux et représenter alors un radical mono ou polyhydroxyalkyle, alcoxyalkyle, aminoalkyle éventuellement substitué sur l'atome d'azote, carboxyalkyle, alkylcarboxyalkyle, thioalkyle, alkylthioalkyle, cyanoalkyle, trifluoroalkyle, sulfoalkyle, phosphoalkyle, ou halogénoalkyle ;

lesdits radicaux alcoxy comportant de 1 à 25 atomes de carbone et pouvant être linéaires, ramifiés ou cycliques ;

lesdits radicaux aryle comportant de 6 à 26 atomes de carbone et pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux alkyle, alkyle substitué ou alcoxy ;

les hétérocycles étant mono ou polycycliques, chaque cycle comportant 3, 4, 5 ou 6 chaînons et pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes, étant entendu que dans le cas d'hétérocycles polycycliques, au moins un des cycles contient au moins un hétéroatome tel que N, O ou S ;

- n est un nombre entier compris entre 0 et 4 ; étant entendu que lorsque n est supérieur à 1, alors les radicaux R_3 peuvent être identiques ou différents et former entre eux un cycle saturé ou insaturé à 3, 4, 5, ou 6 chaînons ;

5 sous réserve que :

- 1) lorsque R_1 et R_2 ont les significations définies au point v), alors les composés de formule (I) ne contiennent pas plus de 3 radicaux hydroxyle ;
- 2) lorsque R_1 et R_2 ont les significations définies au point v) et que R_1 et R_2 forment un cycle pyrrolidinique substitué par un radical carbamoyle sur le
10 carbone en position alpha de l'atome d'azote sur lequel ils sont fixés, alors n est différent de 0 ; ou bien le cycle pyrrolidinique porte au moins deux substituants ;
- 3) lorsque R_1 et R_2 ont les significations définies au point v) et que R_1 et R_2 forment un cycle pyrrolidinique substitué par un radical hydroxyméthyle sur le
15 carbone situé en position alpha par rapport à l'atome d'azote sur lequel ils sont fixés, et que $n = 0$ ou 1, alors soit ledit cycle porte au moins deux substituants supplémentaires, soit ledit cycle ne comporte qu'un second substituant différent d'un radical hydroxyle sur le carbone situé en position β par rapport à l'atome d'azote et par rapport au carbone portant ledit
20 substituant hydroxyméthyle ; ou bien lorsque R_1 et R_2 ont les significations définies au point v) et que R_1 et R_2 forment un cycle pyrrolidinique substitué par un radical hydroxyméthyle sur le carbone situé en position alpha par rapport à l'atome d'azote sur lequel ils sont fixés, et que $n = 1$, alors R_3 est différent d'un radical alkyle, mono- ou polyhydroxyalkyle ;
- 25 4) lorsque R_1 et R_2 ont les significations définies au point iii) les composés de formule (I) doivent remplir au moins une des quatre conditions suivantes :
 - a) quelle que soit la valeur de n, le cycle alkylène formé par le radical R_2 comporte un substituant en plus du radical R_1 ; ou
 - b) n est supérieur à 1 ; ou
 - 30 c) lorsque n est égal à 1, alors R_3 représente un radical aryle ou un hétérocycle ; ou

d) lorsque n est égal à zéro ou à 1, alors R₁ représente un radical aryle, un hétérocycle ou un radical alkyle substitué différent d'un radical monohydroxyalkyle ;

5) R₁ et R₂ forment un cycle différent de pipérazine et diazacycloheptane ;

5

- (B) au moins un colorant direct synthétique choisi parmi les azoïques, les quinoniques, les triarylméthaniques, les indoaminiques ou les aziniques et/ou un colorant naturel.

10 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que dans la formule (I), R₁ et R₂ prennent l'une des significations i) à v) suivantes :

i) R₁ et R₂ représentent simultanément un radical $-(CH_2)_2CHOHCH_2OH$; ou

ii) R₁ représente un radical $-CH_2(CHOH)_4CH_2OH$ et R₂ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle ; ou

15

iv) R₁ représente un radical $-(CH_2CH_2O)_pR_4$ dans lequel p est un nombre entier compris entre 2 et 8 inclusivement, R₄ et R₂, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle ;

v) R₁ et R₂ forment, conjointement avec l'atome d'azote sur lequel ils sont fixés, un hétérocycle saturé à 5, 6 ou 7 chaînons, ledit hétérocycle étant substitué par au moins un radical contenant au moins un atome de carbone, ou d'azote, ou d'oxygène, non situé en position méta par rapport à l'atome d'azote de l'hétérocycle ;

20

25 - R₃ représente un atome d'halogène, un radical alkyle ou aryle, un hétérocycle,

- n est un nombre entier égal à 0, 1 ou 2 .

30 3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que dans la formule (I), R₁ et R₂ forment un hétérocycle pyrrolidinique.

4. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que le ou les dérivés substitués de paraphénylènediamine de formule (I) sont choisis parmi :
- la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl) paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-méthyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-éthyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-propyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-méthoxy paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-éthoxy paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-propyloxy paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-hexyloxy paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-(1''-N-3'',5''-diméthylpyrazolyl) paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-uréido paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-triméthyl 1'',3'',3''-uréido paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-diméthylamino paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-méthylthio paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-éthylthio paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-mercapto paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-n.butylthio paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-n.octylthio paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-mercaptoéthyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-mercaptoéthyl thioparaphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-β-hydroxyéthyl thioparaphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl) paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-méthyl paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-isopropyl paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-méthoxy paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-1-N-(4''-N''méthylpipéridyl)-3-éthoxy paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-isopropyloxy paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-diméthylamino paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-méthyl thioparaphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-mercapto paraphénylènediamine, la 1-N-(hexyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-isopropyl paraphénylènediamine, la 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-isooctyloxy

paraphénylènediamine, la 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-isopropyloxy paraphénylènediamine, la 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-méthyl paraphénylène-diamine, la 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-éthyl paraphénylènediamine, la 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-mercaptoéthoxy paraphénylènediamine, la 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl) paraphénylènediamine, la 1-N-(phényl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-éthoxy paraphénylènediamine, la 1-N-(4''-N-méthylpiperidyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-éthoxy paraphénylènediamine, le 4-N-(méthyl)-4-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-amino-7-amino-1-méthylindole, la 1-N-(hydroxyéthoxyéthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-éthyl paraphénylènediamine, la 1-N-(3',4'-dihydroxybutyl)-5-aminoindoline, la 1-(2'-hydroxyéthyl)-2-méthyl-5-aminoindoline, la 1-méthyl-2-hydroxyméthyl-5-aminoindoline, la 6-méthyl-2-hydroxyéthyl-5-aminoindoline, la 2-hydroxyéthoxyéthyl-5-aminoindoline, la 2-hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl-5-aminoindoline, la 2-hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl-5-aminoindoline, la 2-hydroxyéthyl-3-méthyl-5-aminoindoline, la 2-hydroxyéthoxyéthoxyéthyl)-5-aminoindoline, la 1-carboxyméthyl-2,3,3-triméthyl-5-aminoindoline, la 1-méthylsulfonamidoéthyl-3-méthyl-5-aminoindoline, la 1-uréidoéthyl-6-méthoxy-5-aminoindoline, la 1-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-5-aminoindoline, la 1-N-(2'-mercaptoéthyl)-5-aminoindoline, le diméthyl ester 6-amino-1-méthyl-1,2,3,4-tétrahydro-furo-[2,3,h]-quinoline 4-méthylester de l'acide phosphorique, la 6-amino-1,2,2-triméthyl-4-triméthylsilanyloxy-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-hexyl-2,2,7-triméthyl-4-mercaptoéthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(3',4'-dihydroxybutyl)-2,2,3-triméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(éthoxyéthoxyéthoxyéthoxy-3',4'-dihydroxybutyl)-2,2,3,7-tétraméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-2,2,3-triméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthoxyéthyl)-2,2,3-triméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(éthyl-bis-(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl))-2,2,3,7-tétraméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 1-(carboxyméthyl)-2,2,3,7-tétraméthyl-1,2,3,4-tétrahydro-

quinoline, la 1-(hydroxypropyl)-2,2,3-triméthyl-7-méthoxy-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthyl-éthyl-éthyl-éthyl)-2,2,3-triméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthyl-éthyl-éthyl-éthyl-éthyl-éthyl-éthyl-éthyl)-2,2,3-triméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthyl-éthyl-éthyl-éthyl-éthyl-éthyl-éthyl-éthyl)-2,2,3-triméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(mercaptoéthyl)-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(3',4'-dihydroxybutyl)-2,2,3-triméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(3',4'-dihydroxybutyl)-2,2,7-triméthyl-4-hydroxyméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(3',4'-dihydroxybutyl)-2,2-diméthyl-4-hydroxyméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(3-hydroxypropyl)-2,2-diméthyl-4-hydroxyméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthyl-éthyl-éthyl-éthyl-éthyl-éthyl-éthyl-éthyl)-2,2-diméthyl-4-hydroxyméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxy-éthyl-éthyl-éthyl-éthyl-éthyl-éthyl-éthyl)-2,2-diméthyl-4-hydroxyméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthyl-éthyl-éthyl-éthyl-éthyl-éthyl-éthyl-éthyl)-2,2-diméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthyl-éthyl-éthyl-éthyl-éthyl-éthyl-éthyl-éthyl)-2,2-diméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthyl-éthyl-éthyl-éthyl-éthyl-éthyl-éthyl-éthyl)-2,2-diméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1,2,2,4,7-pentaméthyl-3-hydroxy-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(3'-hydroxypropyl)-4-(hydroxyéthyl-éthyl-éthyl-éthyl-éthyl-éthyl-éthyl-éthyl)-2,2-diméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthyl-éthyl-éthyl-éthyl-éthyl-éthyl-éthyl-éthyl)-4,4-diméthyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline, la 6-amino-1-(3',4'-dihydroxybutyl)-2,2-diméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthyl-éthyl-éthyl-éthyl-éthyl-éthyl-éthyl-éthyl)-4-(hydroxyéthyl-éthyl-éthyl-éthyl-éthyl-éthyl-éthyl-éthyl)-2,2,7-triméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthyl-éthyl-éthyl-éthyl-éthyl-éthyl-éthyl-éthyl)-2,2-diméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline, la 6-amino-1-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-2,2,4-triméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(mercaptoéthyl)-2,2,4-triméthyl-7-(2',3'-dihydroxypropyloxy)-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(3',4'-dihydroxybutyl)-2,2,7-triméthyl-3-mercaptométhyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(uréidoéthyl)-2,2,4-triméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, l'acide 6-

[illegible]

éthoxyéthyl)-3-phénoxy-carbonylamino paraphénylènediamine, la 1-N-méthyl-1-N-(méthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-3-(2',5'-dioxypyrrolidinyl) paraphénylènediamine, la 1-N-éthyl-1-N-(hydroxyéthoxyéthoxyéthyl)-3-4'pyridinylthio paraphénylènediamine, la 1-N-propyl-1-N-(hydroxyéthoxyéthoxyéthyl)-3-sulfinyl paraphénylènediamine, la 1-N-méthyl-1-N-(hydroxyéthoxyéthyl)-3-phénoxy-carbonyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl) paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(méthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-3-isopropoxy paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(hydroxyéthoxyéthoxyéthyl)-3-isopropoxy paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-3-isopropyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-3-isopropyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(méthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-3-méthoxy paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-3-méthyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-3-isopropoxy paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(hydroxyéthoxyéthyl)-3-mercaptoéthyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(benzyloxyéthoxyéthoxyéthyl)-3-isopropyl paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

20

5. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait qu'ils sont choisis parmi :

la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl) paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-méthyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-éthyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-propyl paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl) paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-méthyl paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-isopropyl paraphénylènediamine, la 1-N-(hexyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-isopropyl paraphénylènediamine, la 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-méthyl paraphénylènediamine, la 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-éthyl paraphénylènediamine, la 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl) paraphénylènediamine, la 1-N-

30

(hydroxyéthoxyéthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-éthyl
paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

6. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait qu'ils sont
5 choisis parmi :
- la 1-(4'-amino-3'-méthylphényl)-3-hydroxyéthoxy pyrrolidine, la 1-(4'-amino-3'-
méthylphényl)-4-hydroxy-2-méthyl pyrrolidine, la 1-(4'-amino-3'-méthylphényl)-3-
méthylsulfonamido pyrrolidine, la 1-(4'-amino-3'-phénoxyphényl)-3-
méthylsulfonamido pyrrolidine, la 1-(4'-aminophényl)-2-(4''-aminophénoxy-méthyl)
10 pipéridine, la 1-(4'-aminophényl)-2-(hydroxyéthyl) pipéridine, la 1-(4'-amino-3'-
isopropylphényl)-2-hydroxyméthyl pipéridine, la 1-(4'-aminophényl)-4-méthyl
pipéridine, le 1-(4'-aminophényl)-2,7-diméthyl azacycloheptane, le 1-(4'-amino-3'-
méthylphényl)-2-méthyl azacycloheptane, la 1-(4'-amino-3'-uréidophényl)-3-
hydroxy azacycloheptane, la 1-N-4'-hydroxybutyl-1-N-
15 (hydroxyéthoxyéthoxyéthyl)-3-isopropyl paraphénylènediamine, la 1-N-méthyl-
1-N-(hydroxyéthoxyéthoxyéthyl) paraphénylène-diamine, la 1-N,N-bis-
(hydroxyéthoxy-éthoxyéthoxyéthyl) paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-
(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-3-isopropyl paraphénylène-diamine, la 1-
N,N-bis-(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-3-isopropyl
20 paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-
(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-3-méthyl
paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(benzyloxyéthoxy-éthoxyéthyl)-3-
isopropyl paraphénylènediamine.
- 25 7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,
caractérisée par le fait que, les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi
les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les tartrates, les lactates et les
acétates.
- 30 8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,
caractérisée par le fait que le ou les dérivés substitués de paraphénylènediamine
de formule (I) et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide représentent de
0,0001 à 20 % en poids du poids total de la composition.

9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que le ou les dérivés substitués de paraphénylènediamine de formule (I) et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide représentent de 0,001 à 15 % en poids du poids total de la composition.

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que le ou les dérivés substitués de paraphénylènediamine de formule (I) et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide représentent de 0,01 à 10 % en poids du poids total de la composition.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les colorants directs synthétiques azoïques sont non ioniques, anioniques ou cationiques.

15

12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que le ou les colorants directs synthétiques azoïques sont choisis parmi les -Disperse Red 17 - Acid Yellow 9 - Acid Black 1 - Basic Red 22 - Basic Red 76 - Basic Yellow 57 - Basic Brown 16 - Acid Yellow 36 - Acid Orange 7 - Acid Red 33 - Acid Red 35 - Basic Brown 17 - Acid Yellow 23 - Acid Orange 24 - Disperse Black 9, - le 1-(4'-aminodiphénylazo)-2-méthyl-4-bis-(β -hydroxyéthyl)-aminobenzène et -l'acide 4-hydroxy-3-(2-méthoxyphénylazo)-1-naphtalène sulfonique.

20

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée par le fait que le ou les colorants directs synthétiques quinoniques sont choisis parmi les -Disperse Red 15 - Solvent Violet 13 - Acid Violet 43 - Disperse Violet 1 - Disperse Violet 4 - Disperse Blue 1 - Disperse Violet 8 - Disperse Blue 3 - Disperse Red 11 - Acid Blue 62 - Disperse Blue 7 - Basic Blue 22 - Disperse Violet 15 - Basic Blue 99, -1-N-méthylmorpholiniumpropylamino-4-hydroxyanthraquinone, -1-aminopropylamino-4-méthylaminoanthraquinone, -1-aminopropylaminoanthraquinone, -5- β -hydroxyéthyl-1,4-diaminoanthraquinone,

25

30

-2-aminoéthylaminoanthraquinone,
-1,4-bis-(β -dihydroxypropylamino)-anthraquinone.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée
5 par le fait que le ou les colorants directs synthétiques aziniques sont choisis parmi
les Basic Blue 17 et Basic Red 2.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée
par le fait que le ou les colorants directs synthétiques triarylméthaniques sont
10 choisis parmi les - Basic Green 1 - Acid blue 9 - Basic Violet 3 - Basic Violet 14 -
Basic Blue 7 - Acid Violet 49 - Basic Blue 26 - Acid Blue 7.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée
par le fait que le ou les colorants directs synthétiques indoaminiques sont choisis
15 parmi les 2- β -hydroxyéthylamino-5-[bis-(β -4'-hydroxyéthyl)-amino]-anilino-1,4-
benzoquinone, 2- β -hydroxyéthylamino-5-(2'-méthoxy-4'-amino)-anilino-1,4-
benzoquinone, 3-N(2'-chloro-4'-hydroxy)-phényl-acétylamino-6-méthoxy-1,4-
benzoquinone imine, 3-N(3'-chloro-4'-méthylamino)-phényl-uréido-6-méthyl-1,4-
benzoquinone imine, 3-[4'-N-(éthyl,carbamyilméthyl)-amino]-phényl-uréido-6-
20 méthyl-1,4-benzoquinone imine.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée
par le fait que le ou les colorants naturels sont choisis parmi la lawsone, la
juglone, l'alizarine, la purpurine, l'acide carminique, l'acide kermésique, la
25 purpurogalline, le protocatéchaldéhyde, l'indigo, l'isatine, la curcumine, la
spinulosine, l'apigénidine, les extraits ou décoctions contenant ces colorants
naturels et notamment les cataplasmes ou extraits à base de henné.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,
30 caractérisée par le fait que le ou les colorants directs synthétiques selon l'invention
et/ou le ou les colorants naturels représentent de 0,001 à 20% en poids du poids
total de la composition.

19. Composition selon la revendication 18, caractérisée par le fait que le ou les colorants directs synthétiques selon l'invention et/ou le ou les colorants naturels représentent de 0,005 à 10% en poids du poids total de la composition.

5 20. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un coupleur.

21. Composition selon la revendication 20, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs sont choisis parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, 10 les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, les dérivés de benzimidazole, les dérivés de benzomorpholine, les dérivés de sésamol, les dérivés pyridiniques, pyrimidiniques et pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

15 22. Composition selon les revendications 20 et 21, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs sont choisis parmi le 2-méthyl-5-amino-phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)-amino-2-méthyl-phénol, le 3-amino-phénol, le 1,3-dihydroxy-benzène, le 1,3-dihydroxy-2-méthyl-benzène, le 4-chloro-1,3-dihydroxy-benzène, le 2,4-diamino-1-(β -hydroxyéthoxy)-benzène, le 2-amino 4-(β -hydroxyéthylamino)-1-méthoxy-benzène, le 1,3-diamino-benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy)-propane, le sésamol, le 1-amino-2-méthoxy-4,5-méthylènedioxy-benzène, l' α -naphtol, le 2-méthyl-1-naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxyindole, le 4-hydroxy-N-méthyl-indole, la 6-hydroxy-indoline, la 2,6-dihydroxy-4-méthyl-pyridine, la 1-H-3-méthyl-pyrazole-5-one, la 1-phényl-25 3-méthyl-pyrazole-5-one, et leurs sels d'addition avec un acide.

23. Composition selon l'une quelconque des revendications 20 à 22, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs sont présents à une concentration comprise entre 0,0001 et 15% en poids par rapport au poids total de la composition.

30

24. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins une base d'oxydation additionnelle.

25. Composition selon la revendication 24, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation additionnelles sont choisies parmi la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-hydroxyéthyl-paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis(2-
5 hydroxyéthyl)-paraphénylènediamine, les para-aminophénols, les orthophénylènes diamines, les orthoaminophénols, les bases doubles, les bases hétérocycliques.

26. Composition selon les revendications 24 ou 25, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation additionnelles sont présentes à une concentration
10 comprise entre 0,0001 et 15% en poids par rapport au poids total de la composition.

27. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la teinture est constitué par de
15 l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique.

28. Composition selon la revendication 27, caractérisée par le fait que les solvants sont présents dans des proportions comprises entre 1 et 40 % en poids par rapport au poids total de la composition.

20

29. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient des séquestrants, des filtres UV, des cires, des silicones volatiles ou non, cycliques ou linéaires ou ramifiées, organomodifiées (notamment par des groupements amines) ou non, des
25 conservateurs, des céramides, des pseudocéramides, des huiles végétales, minérales ou de synthèse, les vitamines ou provitamines, des opacifiants, des agents épaississants, des agents réducteurs ou antioxydants, des alcools gras, des agents alcalinisants ou acidifiants.

30 30. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un tensioactif anionique, nonionique, cationique ou amphotère et de préférence non ionique dans une proportion allant de 0,1 à 20% en poids.

31. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un polymère cationique ou amphotère dans une proportion allant de 0,05 à 10% en poids.
- 5 32. Composition prête à l'emploi pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux caractérisée par le fait qu'elle est obtenue par mélange d'une composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 31 et
- 10 d'une composition contenant au moins un agent oxydant.
33. Composition selon la revendication 32, caractérisée par le fait que le pH est compris entre les valeurs 4 et 12 et de préférence compris entre 6 et 11.
- 15 34. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de liquides, de poudres, de crèmes, de gels, éventuellement pressurisés, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.
- 20 35. Composition selon la revendication 32, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates ou ferricyanures de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et les persulfates, les enzymes d'oxydoréduction telles que les laccases, les
- 25 peroxydases et les oxydoréductases à 2 électrons, le cas échéant en présence de leur donneur ou cofacteur respectif.
36. Composition selon la revendication 35, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est constitué par une solution d'eau oxygénée dont le titre varie de 1 à 40
- 30 volumes, et de préférence de 5 à 40 volumes.
37. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, consistant à appliquer sur les

fibres une composition consistant à appliquer sur les fibres une composition colorante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un dérivé substitué de paraphénylènediamine de formule (I) défini à l'une quelconque des revendications 1 à 10, en association avec au moins un colorant direct
5 synthétique azoïque, quinonique, triarylméthanique, indoaminique ou azinique et/ou un colorant naturel défini à l'une quelconque des revendications 11 à 17, la couleur étant révélée à pH alcalin, neutre ou acide, à l'aide d'une composition contenant au moins un agent oxydant, qui est mélangée juste au moment de l'emploi à la composition colorante ou qui est appliquée séquentiellement sans
10 rinçage intermédiaire.

38. Procédé selon la revendication 37, caractérisée par le fait qu'il consiste à appliquer la composition prête à l'emploi, réalisée extemporanément au moment de l'emploi à partir de la composition selon l'invention et de la composition
15 oxydante, sur les fibres kératiniques sèches ou humides, et à la laisser agir pendant un temps de pause variant, de préférence, de 1 à 60 minutes environ, et plus préférentiellement de 10 à 45 minutes environ, à rincer les fibres, puis éventuellement à les laver au shampoing, puis à les rincer à nouveau, et à les sécher.

20 39. Dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, qui comporte au moins un compartiment contenant au moins un dérivé substitué de paraphénylènediamine de formule (I) défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 et au moins un colorant direct synthétique azoïque,
25 quinonique, triarylméthanique, indoaminique ou azinique et/ou un colorant naturel, et au moins un autre compartiment contenant au moins un agent oxydant.

30 40. Dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, qui comporte au moins un compartiment contenant au moins un dérivé substitué de paraphénylènediamine de formule (I) défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, au moins un compartiment contenant au moins un colorant direct synthétique azoïque, quinonique, triarylméthanique, indoaminique

ou azinique et/ou un colorant naturel, et au moins un autre compartiment contenant au moins un agent oxydant.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/00644

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|--------------------------------------|
| X | DE 197 07 545 A (HENKEL KGAA) 27 August 1998 (1998-08-27) page 3, line 15-18,31-41,61,62 claims 7,9,12 page 5, line 37-47; examples 1,2 --- | 1,7-10, 20-30, 32-40 |
| X | DE 197 28 335 A (SCHWARZKOPF GMBH HANS) 8 January 1998 (1998-01-08) page 3, line 44,45,67,68 page 4, line 1-9,26-39 page 6, line 48-50 claims 3,6,7; examples 1,2 --- -/- | 1,7-10, 20-23, 27-30, 32-40 |



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 July 2001

Date of mailing of the international search report

08/08/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Sierra Gonzalez, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/00644

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | EP 0 962 452 A (SQUIBB BRISTOL MYERS CO) 8 December 1999 (1999-12-08) page 3, line 17-45 page 4, line 47-50 page 7, line 48-51 ---- | 1-40 |
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 11, 30 September 1999 (1999-09-30) & JP 11 158048 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD), 15 June 1999 (1999-06-15) cited in the application abstract & JP 11 158048 A 15 June 1999 (1999-06-15) figures A1-A25 ---- | 1-40 |
| A | EP 0 673 641 A (OREAL) 27 September 1995 (1995-09-27) the whole document ----- | 1-40 |

Continuation of Box I.2

Claims nos.: 1-40

Claims 1-40 of the present application concern a very wide variety of compositions. Formula I (paraphenylenediamine-type compound such as defined in the claims) comprises a very large number of variables and gives rise to a very large number of compounds with strongly marked structural differences, used as oxidation base in a particular context, dyeing keratinous fibres, where paraphenylenediamines are already known as oxidation bases. However, only one example, 1-(4'-amino-3'-methylphenyl)-4-hydroxy-2-methyl-pyrrolidine) dichlorhydrate has been described. The description of only one compound can hardly constitute a support basis for the claims, and could not provide sufficient material to a person skilled in the art to realise the invention covering such a very wide scope as claimed. However, a support basis as defined by PCT Article 6 and a disclosure as defined by PCT Article 5 can be found for only a very restricted number of compounds and consequently, the search was limited to those parts of the claims which provide a support basis and a disclosure, that is those parts concerning dyeing compositions comprising:

A/ an oxidation base as defined by formula (I) wherein R3 and n have the meanings defined in Claim 1 and R1 and R2 have the meaning as defined at point v of said formula,
B/ at least a direct synthetic colouring agent as defined in Claim 1.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims, or parts of claims, concerning inventions in respect of which no search report has been established need not be the subject of a preliminary examination report (PCT Rule 66.1(e)). The applicant is advised that the line of conduct adopted by the EPO acting in its capacity as International Preliminary Examining Authority is not to proceed with the examination of a subject matter in respect of which no search has been carried out. That attitude will remain unaltered, notwithstanding whether or not the claims have been modified, either after the search report has been received, or during any procedure under Chapter II.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/00644

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|--|--|
| DE 19707545 A | 27-08-1998 | AU 731108 B AU 6722998 A BR 9807857 A CN 1248250 T WO 9838175 A EP 0966449 A HU 0001491 A NO 994115 A PL 335025 A SK 115599 A US 6165230 A | 22-03-2001 18-09-1998 22-02-2000 22-03-2000 03-09-1998 29-12-1999 28-09-2000 25-08-1999 27-03-2000 16-05-2000 26-12-2000 |
| DE 19728335 A | 08-01-1998 | WO 9801434 A EP 0917531 A JP 2001502662 T | 15-01-1998 26-05-1999 27-02-2001 |
| EP 0962452 A | 08-12-1999 | US 5993491 A JP 11349564 A | 30-11-1999 21-12-1999 |
| JP 11158048 A | 15-06-1999 | NONE | |
| EP 0673641 A | 27-09-1995 | FR 2717383 A CA 2145024 A DE 69500058 D DE 69500058 T ES 2095780 T JP 2582233 B JP 7316029 A US 5735908 A | 22-09-1995 22-09-1995 14-11-1996 13-02-1997 16-02-1997 19-02-1997 05-12-1995 07-04-1998 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

C n de internationale No

PCT/FR 01/00644

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 A61K7/13

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|--|--------------------------------------|
| X | DE 197 07 545 A (HENKEL KGAA) 27 août 1998 (1998-08-27) page 3, ligne 15-18,31-41,61,62 revendications 7,9,12 page 5, ligne 37-47; exemples 1,2 --- | 1,7-10, 20-30, 32-40 |
| X | DE 197 28 335 A (SCHWARZKOPF GMBH HANS) 8 janvier 1998 (1998-01-08) page 3, ligne 44,45,67,68 page 4, ligne 1-9,26-39 page 6, ligne 48-50 revendications 3,6,7; exemples 1,2 --- -/-- | 1,7-10, 20-23, 27-30, 32-40 |

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

E document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

L document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

O document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

P document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

31 juillet 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

08/08/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Sierra Gonzalez, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE.

C. demande internationale No

PCT/FR 01/00644

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-----------|---|-------------------------------|
| A | EP 0 962 452 A (SQUIBB BRISTOL MYERS CO) 8 décembre 1999 (1999-12-08) page 3, ligne 17-45 page 4, ligne 47-50 page 7, ligne 48-51 --- | 1-40 |
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 11, 30 septembre 1999 (1999-09-30) & JP 11 158048 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD), 15 juin 1999 (1999-06-15) cité dans la demande abrégé & JP 11 158048 A 15 juin 1999 (1999-06-15) figures A1-A25 --- | 1-40 |
| A | EP 0 673 641 A (OREAL) 27 septembre 1995 (1995-09-27) le document en entier ----- | 1-40 |

SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR PCT/ISA/ 210

Suite du cadre I.2

Revendications nos.: 1-40

Les revendications 1-40 présentes ont trait à une très grande variété de compositions. La formule I (composé du type paraphénylènediamine tel que défini dans les revendications) comprend un très grand nombre de variables et donne un très grand nombre de composés à différences structurelles très marquées, utilisés comme bases d'oxydation dans un contexte, la teinture de fibres kératiniques, où les paraphénylènediamines sont déjà connues comme bases d'oxydation. Cependant, un seul exemple, le dichlorhydrate de 1-(4'-amino-3'-méthylphényl)-4-hydroxy-2-méthyl-pyrrolidine) à été décrit. La description d'un seul composé spécifique peut difficilement justifier un support pour les revendications, et ne saurait fournir matière suffisante à l'homme de l'art pour réaliser l'invention couvrant le champ très large ainsi revendiqué. Un fondement selon l'Article 6 PCT et/ou un exposé selon l'Article 5 PCT ne peut cependant être trouvé que pour un nombre limité de composés et par conséquent, la recherche a été limitée aux parties des revendications qui présentent un fondement et un exposé, c'est à dire les parties ayant trait aux composition de teinture comprenant:

A/ une base d'oxydation telle que définie par la formule (I) dans laquelle R3 et n prennent les significations définies dans la revendication 1 et R1 et R2 prennent la signification telle que défini au point v de cette formule,

B/ au moins un colorant direct synthétique tel que défini dans la revendication 1.

L'attention du déposant est attirée sur le fait que les revendications, ou des parties de revendications, ayant trait aux inventions pour lesquelles aucun rapport de recherche n'a été établi ne peuvent faire obligatoirement l'objet d'un rapport préliminaire d'examen (Règle 66.1(e) PCT). Le déposant est averti que la ligne de conduite adoptée par l'OEB agissant en qualité d'administration chargée de l'examen préliminaire international est, normalement, de ne pas procéder à un examen préliminaire sur un sujet n'ayant pas fait l'objet d'une recherche. Cette attitude restera inchangée, indépendamment du fait que les revendications aient ou n'aient pas été modifiées, soit après la réception du rapport de recherche, soit pendant une quelconque procédure sous le Chapitre II.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

C. n. de l'annexe internationale No

PCT/FR 01/00644

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|--|--|
| DE 19707545 A | 27-08-1998 | AU 731108 B AU 6722998 A BR 9807857 A CN 1248250 T WO 9838175 A EP 0966449 A HU 0001491 A NO 994115 A PL 335025 A SK 115599 A US 6165230 A | 22-03-2001 18-09-1998 22-02-2000 22-03-2000 03-09-1998 29-12-1999 28-09-2000 25-08-1999 27-03-2000 16-05-2000 26-12-2000 |
| DE 19728335 A | 08-01-1998 | WO 9801434 A EP 0917531 A JP 2001502662 T | 15-01-1998 26-05-1999 27-02-2001 |
| EP 0962452 A | 08-12-1999 | US 5993491 A JP 11349564 A | 30-11-1999 21-12-1999 |
| JP 11158048 A | 15-06-1999 | AUCUN | |
| EP 0673641 A | 27-09-1995 | FR 2717383 A CA 2145024 A DE 69500058 D DE 69500058 T ES 2095780 T JP 2582233 B JP 7316029 A US 5735908 A | 22-09-1995 22-09-1995 14-11-1996 13-02-1997 16-02-1997 19-02-1997 05-12-1995 07-04-1998 |